

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63005076 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 01 . 88**

(51) Int. Cl

C07D209/48

(21) Application number: **61146089**

(71) Applicant: **KAWASAKI KASEI CHEM LTD**

(22) Date of filing: **24 . 06 . 86**

(72) Inventor: **NUMATA SHIGEAKI**

(54) PRODUCTION OF 4-HYDROXYPHthalIMIDE COMPOUND

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily produce the titled compound useful as an intermediate for heat-resistant polymers, agricultural chemicals, etc., without using poisonous reagents nor discharging a large amount of waste water, by using a 4,5- epoxyhexahydrophthalimide compound as a raw material and reacting the material in the presence of a dehydrogenation catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound can be produced by using a 4,5- epoxyhexahydrophthalimide

compound as a raw material and subjecting the compound to dehydrogenation reaction in the presence of a dehydrogenation catalyst usually at 280W400°C, preferably 290W360°C in a stream of an inert gas such as nitrogen while removing hydrogen from the system. The dehydrogenation catalyst is preferably a palladium-based catalyst and its amount is $\approx 0.01\text{wt}\%$, preferably 1W10wt% based on the substituted phthalic acid compound. The 4,5-epoxyhexahydrophthalimide compound used as a raw material can be synthesized by epoxidizing 1,2,3,6-tetrahydrophthalimide compound by conventional method.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ Int.Cl.⁴
C 07 D 209/48識別記号 庁内整理番号
7306-4C

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 4-ヒドロキシフタルイミド化合物の製法

⑮ 特 願 昭61-146089

⑯ 出 願 昭61(1986)6月24日

⑰ 発 明 者 沼 田 繁 明 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川崎化成工業株式
会社内

⑱ 出 願 人 川崎化成工業株式会社 東京都中央区日本橋3丁目8番2号

明 細 書

1. 発明の名称 4-ヒドロキシフタルイミド化合物の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド化合物を脱水素触媒の存在下に、脱水素反応せしめることを特徴とする4-ヒドロキシフタルイミド化合物の製法。

(2) 脱水素触媒が貴金属触媒である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 貴金属触媒がパラジウム触媒である特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、4-ヒドロキシフタルイミド化合物の製法に関する。

「従来の技術」

4-ヒドロキシフタルイミド化合物は、4-ヒドロキシフタル酸化合物から誘導される耐熱性高分子、農薬及び医薬の中間体として有用な化合物

物である。従来、4-ヒドロキシフタル酸化合物の合成法としては4-ニトロフタル酸化合物から4-アミノフタル酸化合物を合成し、ジアゾ化し、加水分解して合成する方法;4-スルホフタル酸化合物をアルカリ熔融する方法;4-クロロフタル酸化合物を加水分解する方法が知られている。

しかしながら、これらの方法はいずれも腐食性の劇薬を使用すること及び反応物の取り出しが困難な上、大量の廃水を排出し、工業的な方法としては欠点を有する。

「発明が解決しようとする問題点」

本発明者は、塩酸、硝酸、硫酸及び苛性アルカリ等の取扱難い劇薬並びに大量の廃水を生じないような4-ヒドロキシフタル酸化合物の合成法について鋭意検討した結果、4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド化合物を脱水素触媒の存在下に、脱水素反応せしめることにより4-ヒドロキシフタルイミド化合物を製造しうること、及びこの4-ヒドロキシフタルイミド化合物が4-ヒドロキシフタル酸化合物から誘導される用途

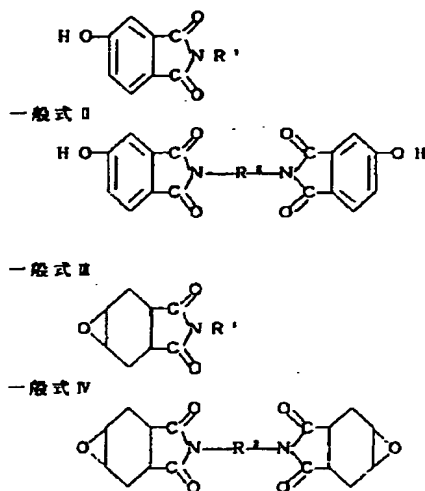
の中間体として使用しうること、さらに4-ヒドロキシフタルイミド化合物を加水分解する等の常法によって4-ヒドロキシフタル酸化合物を合成しうることを見出し、本発明を完成した。

「問題点を解決するための手段」

本発明は、4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド化合物を脱水素触媒の存在下に、脱水素反応せしめることを特徴とする4-ヒドロキシフタルイミド化合物の製法に存する。

本発明において原料として用いられる4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド化合物は、1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド化合物を常法でエポキシ化する方法又は4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸化合物を常法によりイミド化することにより容易に合成することができる。

上記のイミド化の方法としては、アンモニア、尿素等の窒素化合物と対応するフタル酸化合物とを溶媒の存在下又は不存在下、150℃以上、好ましくは170～180℃で加熱処理することにより製造される。



但し、上記の式中、例えば、 R' は水素、置換していてもよいアルキル基、アリール基、水酸基、アミノ基、金属基； R は直結若しくはアルキレン基、アリーレン基が挙げられるが、アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、

4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸化合物は、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸化合物をメタクロロ過安息香酸、過酢酸、過酸化水素等の過酸化物で処理することにより製造される。

1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸化合物は、無水マレイン酸とブタジエンとをディールス・アルダー反応を経由して製造しうる。

1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド化合物は、そのフタルイミド化合物に対応するマレイミド化合物とブタジエンとをディールス・アルダー反応せしめることによっても製造しうる。

本発明におけるイミド化合物としては、特に限定されないが、例えば次の一般式の構造の化合物が挙げられる。

一般式 I 及び II は本発明の目的物である4-ヒドロキシフタルイミド化合物であり、一般式 III 及び IV は本発明の原料である4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド化合物である。

一般式 I

フェニル基等はいずれもさらにアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、フェニル基及びハロゲン等で置換していても差し支えない。

得られるフタルイミド化合物はこのままでもよいが、さらに酸又はアルカリ水溶液中で加熱し加水分解する等の常法によって対応するその他の置換フタル酸化合物、例えば置換フタル酸又はさらに置換無水フタル酸とすることができる。

本発明における脱水素触媒としては、一般に銅族、クロム族、鉄族、白金族に属する金属及びその化合物を有効成分とする触媒、通常はその活性炭、シリカゲル、アルミナ、シリカ・アルミナ等に担持された担持触媒又は酸化物触媒から選ばれ、好ましくは白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム等の貴金属触媒及びニッケル系の触媒が挙げられる。例えば、担持率が2%、5%又は10%のパラジウム-炭素(Pd-C)、5%ルテニウム-炭素(Ru-C)、

5%パラジウム-炭素 (Rh-C) 又は酸化白金が挙げられ、通常はパラジウム系の触媒が好ましい。

触媒の使用量は、一般には置換フタル酸化合物に対して0.01重量%以上、通常0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%から選ばれる。

「作用」

本発明における脱水素反応の反応条件は、反応温度は260℃以上、通常280~400℃、好ましくは290~360℃、反応圧力は通常は常圧又は自生圧下でもよいが窒素等の不活性ガスの流通下で水を除きながら実施するのが好ましく、反応時間は反応温度及び触媒の使用量さらには原料の種類にも左右されるが、通常0.1~3時間、好ましくは0.1~1時間である。又反応は通常は溶媒の不存在下で実施されるが、必要に応じて反応に不活性な溶媒であればよい。例えば、*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル、アルキルジフェニル、トリアルキルナフタリン、イソプロピルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、

ポリアルキルベンゼン、デカリン又はジクロルベンゼン等の芳香族系の溶媒を挙げることが出来る。

該溶媒の使用量は、特に限定されないが、反応を進行し、反応物の取り扱いが容易な量から選ばれる。一般には原料の等量以上、通常は1~20重量倍から選ばれる。

脱水素反応は、一般には次のような方法で実施される。

本発明の原料である4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド化合物を、所定量の触媒及び溶媒 (又は溶媒の不存在下) の混合物を攪拌しつつの反応器中で、好ましくは窒素等の不活性ガスを流通しながら、所定温度で加熱反応させる。反応終了後、熱時触媒を濾過し、冷却し、析出した4-ヒドロキシフタルイミド化合物を濾過等で分離し、要すればアセトン等の適当な溶媒で再結晶し、精製する。

もし結晶化しにくいものであれば、要すれば活性炭等で精製処理し、溶媒を減圧留去し、常

合により減圧蒸留することもできる。

本発明においては、水素受容体は特に必要ではないが、要すれば反応条件下で安定でかつ水素を受容しうる不飽和化合物なら存在しても差し支えない。

次に、実施例により、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

(1) *N*-フェニル-4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミドの合成

N-フェニル-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド 11gを含む塩化メチレン溶液100mlに α -クロル過安息香酸12.9gを加えた。攪拌と同時に発熱し、溶液が還流し始めるが、やがて液温は下がった。2時間加熱還流後、放置冷却し、沈澱した α -クロル安息香酸を濾別して除いた。次いで、濾液を10%亜硫酸ナトリウム水溶液80ml及び水60mlで洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。得られた反応液に n -ヘキサン60mlを加えて濃縮し、析出した白色結晶を吸引濾過し、

N-フェニル-4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド10.0gを得た。

このものの融点は198~202℃であり、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、二つの立体異性体であることが判った。

(2) *N*-フェニル-4-ヒドロキシフタルイミドの合成

N-フェニル-4,5-エポキシヘキサヒドロフタルイミド 2.4g、*o*-ターフェニル3.0g及び5%Pd-C 0.2gの混合物を窒素気流下で、300℃、1.5時間攪拌しながら加熱した。反応終了後、反応液を放冷し、アセトン200mlを加えて生成物を抽出し、次いでPd-Cを濾別して除いた。

濾液からアセトンを留去し、 n -ヘキサンを加えると黄色の沈澱が生じるので、吸引濾過、乾燥後、1.8gの黄色粉末を得た。

この生成物をシリル化した後、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、その組成は*N*-フェニル-4-ヒドロキシフタルイミド 87%及び*N*-フェニルフルイミド 13%であり、*N*-フェニ

ル-4- ヒドロキシフタルイミドの収率は55モル%であった。

実施例 2

N-ブチル-4,5- エポキシヘキサヒドロフタルイミド3.0g及び5XPd-C 0.3g の混合物を窒素気流下で、300℃で、1時間攪拌しながら加熱した。反応終了後、反応液を放冷した後、得られた生成物をシリル化し、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、その収率はN-ブチル-4- ヒドロキシフタルイミド 62 モル% 及びN-フェニルフタルイミド15モル% であった。

実施例 3

エポキシヘキサヒドロフタルイミド1.4g、o-ターフェニル4.0g及び5XPd-C 0.3g の混合物を窒素気流下で、300℃で、2.5 時間攪拌しながら加熱した。反応終了後、反応液を放冷した後、得られた生成物をシリル化し、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、その収率はヒドロキシフタルイミド 55 モル% 及びフタルイミド20モル% であった。

「発明の効果」

本発明によれば、従来の4-ヒドロキシフタル酸化合物の製造法のように、劇薬を使用することも、大量の廃水を排出することなく4-ヒドロキシフタル酸化合物を製造することができる従来のない新規な製造法を提供する効果を奏する。

特許出願人 川崎化成工業株式会社

代表者 丸 川 博